



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 44 20 753 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C01 B 3/32**

(21) Aktenzeichen: P 44 20 753.0  
(22) Anmeldetag: 15. 6. 94  
(43) Offenlegungstag: 21. 9. 95

DE 44 20 753 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

(72) Erfinder:

Heil, Dietmar, Dipl.-Ing., 88693 Deggenhausertal, DE;  
Benz, Uwe, Dipl.-Ing., 88690 Uhlidingen-Mühlhofen,  
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung von Methanol

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung von Methanol. Es wird vorgeschlagen, die Reformierung zweistufig durchzuführen, wobei die erste, wärmeübergangsoptimierte Stufe in Reaktionsrohren, die zur Ausbildung von Wärmeträgerkanälen jeweils von einem konzentrischen Außenrohr umgeben sind, erfolgt, während die zweite, umsatzoptimierte Stufe nach der Rückführung des Reformgases im Gehäuse durchgeführt wird. Die Reaktionsrohre sind in einem Gehäuse in parallel verlaufender Richtung angeordnet. Sowohl die Reaktionsrohre als auch der Bereich zwischen den Außenrohren ist mit Katalysatormaterial gefüllt. Die Abströmquerschnitte der Reaktionsrohre sind über eine Rückführleitung mit dem Gehäuse verbunden, so daß das Reformgas nach dem Durchströmen der Reaktionsrohre zusätzlich in das Gehäuse eingeleitet wird und erst nach dem Durchströmen des Gehäuses über eine Abströmleitung abgeführt wird.

DE 44 20 753 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 508 038/517

6/28

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung von Methanol gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Aus der JP-OS 59-184705 ist eine Vorrichtung zur Methanolreformierung bekannt, bei der ein Methanol/Wassergemisch in Reaktionsrohren, die mit Katalysatormaterial gefüllt und in einem Gehäuse angeordnet sind, umgewandelt wird. Die für die Reformierung benötigte Wärmeenergie wird dem Reformgas über ein Wärmeträgermedium, das durch den Bereich zwischen den Reaktionsrohren und dem Gehäuse geleitet wird, zugeführt.

Diese Anordnung weist den Nachteil auf, daß der benötigte Bauraum relativ groß ist und daß der Wärmeübertrag vom Wärmeträgermedium auf das Reformgas unzureichend ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung von Methanol zu schaffen, mit der die Reformierung von Methanol bei gleichzeitiger Minimierung des benötigten Bauraums möglichst effizient durchgeführt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die erfindungsgemäße Anordnung weist den Vorteil auf, daß für das Wärmeträgermedium im Vergleich zu herkömmlichen Rohrbündelreaktoren nur wenig Raum benötigt wird. Während bei herkömmlichen Rohrbündelreaktoren der Wärmeträger den gesamten Raum zwischen den Rohren und dem gemeinsamen Gehäuse ausfüllt, wird in der vorgeschlagenen Anordnung dieser Raum ebenfalls für den Katalysator und die Reaktion verwendet. Das Wärmeträgermedium wird hier im Ringspalt der konzentrischen Rohre geführt. Hierdurch wird ein guter Wärmeübergang an Innen- und Außenrohr erreicht, welcher durch Leitstrukturen oder Einbringung von Nuten, wie bei Sicherheits-Doppelrohren üblich, weiter verbessert werden kann. Durch die Anordnung von Leitstrukturen in den Reaktionsrohren kann ebenfalls ein guter Wärmeübertrag von der Rohrwand auf das Reformgas gewährleistet werden. Gleichzeitig ist der Anteil des Katalysatorvolumens am Gesamtvolumen sehr groß. Dadurch wird die aktive Katalysatorfläche bezogen auf den benötigten Bauraum erhöht. Insgesamt kann somit eine extrem kompakte Vorrichtung für die Reformierung bereitgestellt werden.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher beschrieben, wobei

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung,

Fig. 2 einen Schnitt senkrecht zu den Reaktionsrohren durch die Vorrichtung aus Fig. 1 und

Fig. 3 ein weiteres Ausführungsbeispiel zeigt.

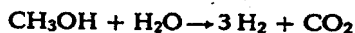
Der in den Fig. 1 und 2 insgesamt mit 1 gekennzeichnete Rohrreaktor umfaßt ein Gehäuse 2, in dem mehrere parallel verlaufende Reaktionsrohre 3 angeordnet sind. Die Reaktionsrohre 3 sind zur Ausbildung von Wärmeträgerkanälen 4 jeweils von einem konzentrisch angeordneten Außenrohr 5 umgeben. Das Gehäuse 2 weist einen Gehäusedeckel 6 und einen Gehäuseboden 7 auf, wobei der Gehäusedeckel 6 und der Gehäuseboden 7 über Flanschverbindungen 8, 9 an gegenüberliegenden Enden mit dem Gehäuse 2 verbunden sind. Am Gehäusedeckel 6 ist für das Methanol/Wasserdampfgemisch und für das Wärmeträgermedium jeweils eine

Einlaßleitung 10, 11 angeordnet. Die Verteilung des Reformgases und des Wärmeträgermediums auf die einzelnen Reaktionsrohre 3 erfolgt über nicht dargestellte Kanäle im Gehäusedeckel 6. Am Gehäuseboden 7 wird das Wärmeträgermedium und das Reformgas über ebenfalls nicht dargestellte Kanäle gesammelt und aus dem Gehäuse 2 abgeführt. Während das Wärmeträgermedium über eine Auslaßleitung 12 direkt abgeführt wird, wird das Reformgas über eine Rückführleitung 13 erneut dem Rohrreaktor 1 zugeführt. Hierzu mündet die Rückführleitung 13 in eine Seitenwand des Gehäuses 2. Auf der gegenüberliegenden Seitenwand des Gehäuses 2 ist außerdem auch eine Auslaßleitung 14 vorgesehen, über die das Reformgas wieder aus dem Gehäuse 2 abgeführt wird.

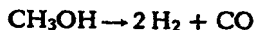
Der innere Aufbau des Rohrreaktors 1 wird im folgenden anhand von Fig. 2 näher erläutert. In den Reaktionsrohren 3 sind Einsätze 15 aus Aluminium, die einen sternförmigen Querschnitt aufweisen, vorgesehen. Diese verbessern den Wärmeübertrag vom Wärmeträgermedium über die Rohrwand auf das Reformgas. Das Wärmeträgermedium, beispielsweise heißes Öl, strömt in den zwischen Reaktionsrohr 3 und Außenrohr 5 ausgebildeten Wärmeträgerkanälen 4. In den Wärmeträgerkanälen 4 sind Strukturen zur Verbesserung der Strömungseigenschaften vorgesehen. Hierzu sind auf den Innenflächen der Außenrohre 5 Vertiefungen 16, die im wesentlichen in Strömungsrichtung verlaufen, angeordnet. Es ist jedoch auch möglich, hierzu in den Spalt zwischen Außenrohr 5 und Reaktionsrohr 3 spezielle Einbauten einzubringen.

Zur Reformierung des Methanols sind sowohl die Reaktionsrohre 3, als auch der Gehäuseinnenraum 18 im Bereich außerhalb der Außenrohre 5 mit einer geeigneten Katalysatorschüttung 17 gefüllt. Das Schüttgut in den Reaktionsrohren 3 weist vorzugsweise einen Korndurchmesser < 2 mm auf, wobei der Innendurchmesser der Reaktionsrohre 3 selbst vorzugsweise < 30 mm gewählt wird. Im Gehäuseinnenraum 18 kann ein Katalysator 17 mit einer anderen Siebfraktion, beispielsweise mit groberer Körnung, verwendet werden.

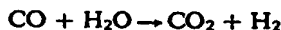
Bei der katalytischen Wasserdampfreformierung wird ein Gemisch aus Methanol und Wasserdampf unter Zufuhr von Wärme an einem geeigneten Katalysator zu Wasserstoff umgesetzt, wobei gleichzeitig Kohlendioxid entsteht:



Diese Reaktion läßt sich aufteilen in die stark endotherme Pyrolyse:



und in die schwach exotherme Shift-Reaktion:



Bei mobilen Anwendungen, beispielsweise bei der Wasserdampfreformierung für Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen, ist es wichtig, daß die benötigte Ausbeute an Wasserstoffgas bei möglichst geringem Platzbedarf und Gewicht bereitgestellt werden kann. Da die Reaktion nur unter Wärmezufuhr abläuft, ist die Ausbeute jedoch abhängig vom Wärmeeintrag. Daher sollte der Reaktor so ausgebildet sein, daß ein optimaler Wärmeübergang von einem bereitgestellten Wärmeträgermedium auf das Reformgas und auf das Katalysatorma-

terial gewährleistet wird. Hierzu werden im allgemeinen eine Vielzahl aufwendig gestalteter Heizkanäle benötigt, so daß sich der Anteil des mit Katalysator gefüllten Volumens am Gesamtvolumen verringert. Da die Ausbeute jedoch auch von der aktiven Katalysatorfläche abhängt, bedeutet dies gleichzeitig wiederum eine Verringerung der Ausbeute. Somit ist es entscheidend, die Methanolreformierung hinsichtlich dieser beiden Faktoren zu optimieren.

Mit Hilfe der beschriebenen Anordnung kann die Reformierung des Methanol/Wasserdampfgemisches in einem zweistufigen Prozeß durchgeführt werden. Die erste Stufe, die in den Reaktionsrohren 3 durchgeführt wird, ist hinsichtlich des Wärmeübergangs zwischen dem Wärmeträgermedium und dem Katalysatormaterial 17 beziehungsweise dem zu reformierenden Gas optimiert. Hierbei wird die Umsetzung des Methanols bei einer Temperatur von 250° — 350° Celsius durchgeführt, wobei der Umsetzungsgrad in dieser ersten Stufe vorzugsweise weniger als 90% beträgt.

Im Gehäuseinnenraum 18 wird anschließend der Umsatz von Methanol vervollständigt. Diese zweite Stufe wird schwächer beheizt und läuft deshalb auch bei etwas niedrigeren Temperaturen ab. Dadurch läuft die CO-Shift-Reaktion bevorzugt ab, so daß der CO-Gehalt im Reformgas verringert wird. In den beiden Stufen können unterschiedliche, für den jeweiligen Prozeß optimierte Katalysatoren 17 Verwendung finden. Die gesamte Reaktion wird unter Druck, vorzugsweise 1 — 15 bar, betrieben.

Der Vorteil dieser Anordnung ist der gegenüber konventionellen Rohrbündelreaktoren besonders geringe Raum für das Wärmeträgermedium, sowie der hohe Anteil des Katalysatorvolumens am Gesamtvolumen. Dadurch kann ein guter Umsetzungsgrad bei reduziertem Platzbedarf realisiert werden.

Neben der hier gezeigten Ausführungsform mit rechteckigem Gehäuse 2 können auch zylindrische oder andere Gehäuseformen verwendet werden. Auch die Anordnung der Reaktionsrohre 3 innerhalb des Gehäuses 2 soll nicht auf die gezeigte Ausführung mit zwei versetzten Reihen beschränkt bleiben, sondern auch andere Anordnungen umfassen. Bei entsprechender Ausführung von Gehäusedeckel und Gehäuseboden kann die Strömungsführung im Reaktor sowie die Zu- und Abführung der Medien anders gestaltet werden. So ist beispielsweise die Zu- und Abfuhr aller Medien über den Gehäusedeckel möglich. Ebenso ist es möglich, reaktorintern den Reaktandenstrom nach dem Durchströmen der Innenrohre umzulenken und dann im Gegenstrom durch den katalysatorbefüllten Rohraußenraum zurückzuführen. Schließlich können die Reaktionsrohre 3 neben dem gezeigten Kreisquerschnitt auch andere Querschnittsformen aufweisen.

Ein solches Ausführungsbeispiel ist in Fig. 3 gezeigt, wobei gleiche Teile gegenüber den Fig. 1 — 2 mit gleichen Bezugsziffern gekennzeichnet sind. Im Gegensatz zu dem ersten Ausführungsbeispiel münden hierbei die Reaktionsrohre 3 direkt in den Gehäuseinnenraum 18. Auf eine externe Rückführleitung kann dadurch verzichtet werden. Außerdem ist die Auslaßleitung 14 nicht auf einer der Seitenwände des Gehäuses 2 angeordnet, sondern im Gehäusedeckel 6 integriert. Dadurch ergibt sich im Gehäuseinnenraum 18 eine Gasströmung, die im wesentlichen parallel zu den Reaktionsrohren 3, jedoch in entgegengesetzter Richtung verläuft. Die Abfuhr des Wärmeträgermediums kann weiterhin über die Auslaßleitung 12 erfolgen.

1. Vorrichtung zur katalytischen Wasserdampfreformierung von Methanol mit mehreren in einem Gehäuse angeordneten und vom Wasserdampf/Methanol-Gemisch durchströmten Reaktionsrohren, die mit Katalysatormaterial gefüllt sind und von einem Wärmeträgermedium umströmt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsrohre (3) zur Ausbildung von Wärmeträgerkanälen (4) jeweils von einem konzentrischen Außenrohr (5) umgeben sind, daß der Gehäuseinnenraum (18) im Bereich außerhalb der Außenrohre (5) ebenfalls mit Katalysatormaterial (17) gefüllt ist, daß das Reformgas nach dem Durchströmen der Reaktionsrohre (3) über eine Rückführung (13) in den Gehäuseinnenraum (18) geleitet wird und daß am Gehäuse (2) eine Auslaßleitung (14) zur Abfuhr des Reformgases vorgesehen ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Wärmeträgerkanälen (4) Strukturen (16) zur Führung des Wärmeträgermediums vorgesehen sind.

3. Vorrichtungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reaktionsrohren (3) Einsätze (15) aus einem wärmeleitfähigen Material angeordnet sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsätze (15) einen im wesentlichen sternförmigen Querschnitt aufweisen.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für alle Reaktionsrohre (3) eine gemeinsame Rückführleitung (13) vorgesehen ist, wobei die Rückführleitung (13) beziehungsweise Auslaßleitung (14) an gegenüberliegenden, im wesentlichen parallel zu den Längsachsen der Reaktionsrohre (3) verlaufenden Seiten des Gehäuses (2) einbeziehungsweise ausmünden.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsrohre (3) zur Rückführung des Reformgases direkt in den Gehäuseinnenraum (18) münden.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Auslaßleitung (14) auf der der Abströmseite der Reaktionsrohre (3) gegenüberliegenden Seite des Gehäuses (2) angeordnet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

---

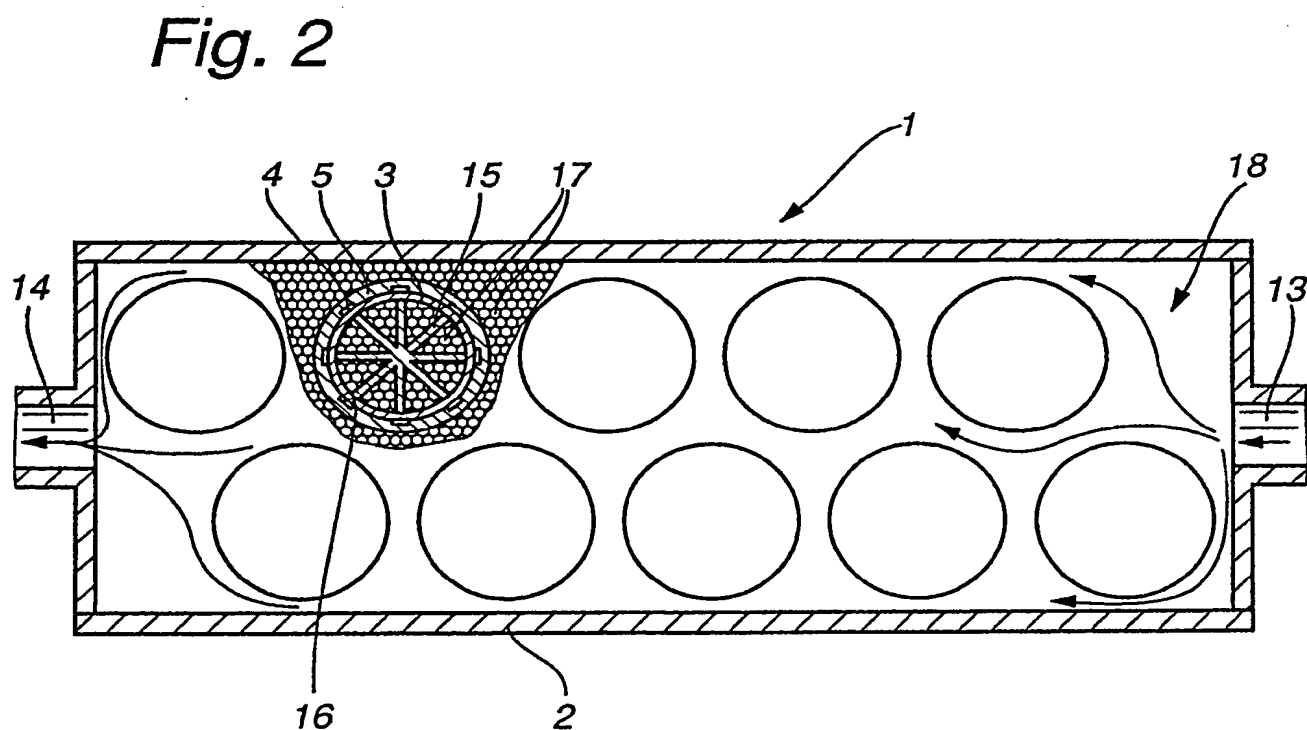
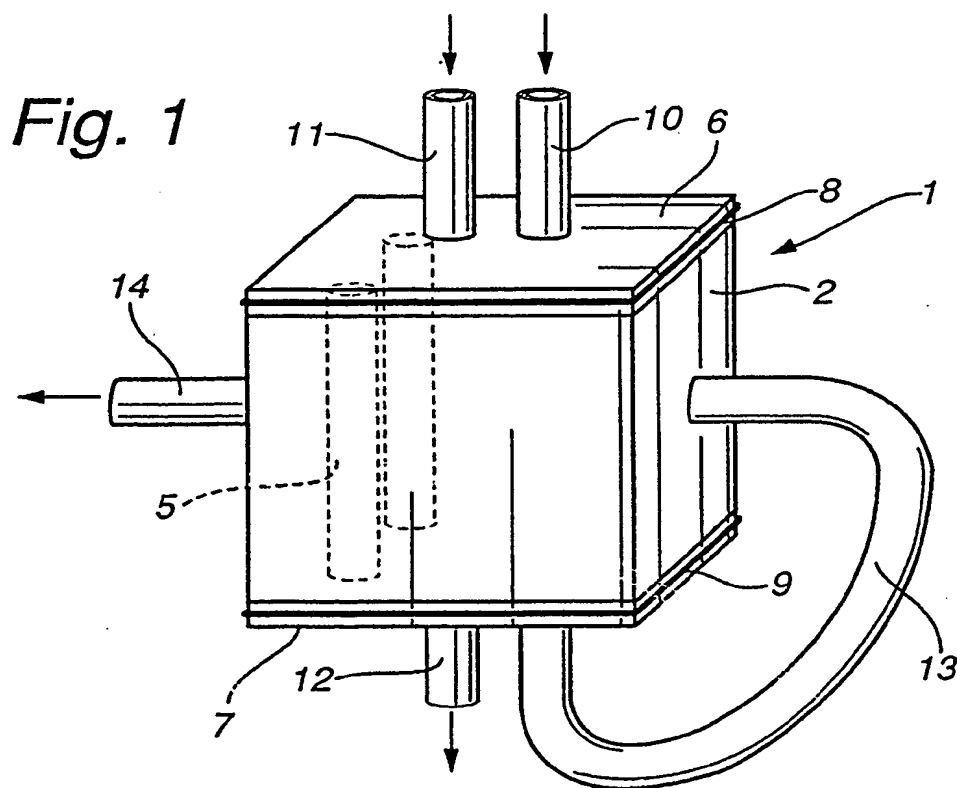


Fig. 3

